



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re the Application of

Shinichi TAKESHIMA

Application No.: 10/786,046

Filed: February 26, 2004

Docket No.: 118849

For: PROCESS FOR PRODUCTION OF COMPOUND OXIDES

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

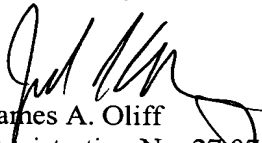
Japanese Patent Application No. 2003-053597 Filed February 28, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/emt

Date: April 1, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 8 日
Date of Application:

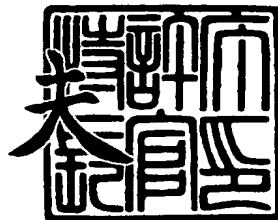
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 3 5 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 3 5 9 7]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 1024987

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 35/00
B01J 37/00
B01D 53/94

【発明の名称】 複合酸化物の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 竹島 伸一

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100092624
【弁理士】
【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0211566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加水分解して第 1 の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第 2 の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第 1 の元素の水酸化物を生成させるとともに該生成物中に第 2 の元素を取り込み、得られる生成物を焼成して第 1 の元素及び第 2 の元素の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項 2】 水相中に第 3 以降の元素をイオンとして含み、前記生成物がさらに第 3 以降の元素を含み、得られる複合酸化物が第 1、第 2 及び第 3 以降の元素の複合酸化物である、請求項 1 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 3】 反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系である、請求項 1 又は 2 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】 油中水型マイクロエマルションの水相の径が 2 ～ 40 nm の範囲内である請求項 3 に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】 前記有機化合物が金属アルコキシド又はアセトナト金属錯体であり、第 2 及び／又は第 3 以降の元素のイオンが無機酸金属塩のそれである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法で排ガス浄化用触媒担体を製造することを特徴とする排ガス浄化用触媒担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合酸化物の製造方法に係る。より詳しくは、有機相及び水相の界面における加水分解反応を利用して複合酸化物を製造する際に、水相中にイオンを存在させておくことで、複数の元素がより均一に分散した複合酸化物を製造できる新規な加水分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

複合酸化物粉末の製造方法としては、一般的に、各金属酸化物又は炭酸塩、水酸化物などのその前駆体の粉末を混合して焼成する粉末同時焼成法、複数の金属無機塩の水溶液にアルカリを添加して中和して、酸化物又は水酸化物のコロイド分散液を生成する共沈法、有機溶媒に溶解した複数の金属アルコキシドに水を添加して加水分解するアルコキシド法が知られている。

【0003】

粉末同時焼成法では、粉末を微細化できる限度があり、また粉末から複合酸化物を得るには高温での焼成が必要である。高温焼成では粒成長し、表面積が低下する。実際には高表面積で、かつ原子レベルで完全に均一化された複合酸化物の微粉末を得ることは困難である。

【0004】

共沈法では、水溶液中における複数の無機イオンの中和沈殿反応を利用するものであり、生成するコロイド粒子の粒径は微細であるが、各無機イオンの沈殿反応はpHに依存するので個々のコロイド粒子はそれぞれ単独の金属酸化物又は金属水酸化物の粒子になる傾向があり、やはり原子レベルでは均一に混合された複合酸化物を生成するものではない。

【0005】

これまでのアルコキシド法は、有機溶媒中における複数の金属アルコキシドの加水分解を利用するものであるが、金属アルコキシドの種類により安定性、加水分解反応の速度に相違があるために、金属間で酸化物を生成する優先順位があり、やはり原子レベルでは均一に混合された複合酸化物を生成するものではなかった。

【0006】

一方、マイクロエマルジョン中において触媒活性粒子（貴金属粒子やセリアジルコニアなどの複合酸化物粒子）を合成した後、同時にその反応場においてその触媒活性粒子周りに酸化物担体を合成する方法が提案されている（特開平10-216517号公報、特開平7-246343号公報）。これらは、触媒活性粒子の粒子移動によるシンタリングを抑え、触媒の熱劣化を抑制する目的の特許で

あり、本考案のような複合酸化物を構成する金属イオンの分散性を向上するものではない。

【0007】

複合酸化物の重要な用途の1つは触媒及び触媒担体であり、特に内燃機関の排気ガス浄化用触媒がある。例えば、内燃機関の排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する性能を有するとともに、酸化雰囲気中では酸素を貯蔵し、還元雰囲気中では酸素を放出する酸素ストレージ能を求めて酸化セリウムを添加することが検討されている。しかし、酸化セリウムは高温で性能劣化が大きいので、耐熱性を付与するためにジルコニアなどを添加したセリウム-ジルコニウム複合酸化物が提案されている（特開平8-215569号公報）。しかし、この場合にもセリウム-ジルコニウム複合酸化物は上記のアルコキシド法で製造されるので、600℃程度の焼成では原子レベルで金属イオン（元素）は均一に混合されていない。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-215569号公報

【特許文献2】

特開平10-216517号公報

【特許文献3】

特開平7-246343号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の現状に鑑みて、原子レベルで金属イオン（元素）が均一に混合された複合酸化物を製造することを可能にする新規な複合酸化物の製造を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を解決するために鋭意研究を重ねた結果、第1の金属元素を含む有機金属化合物の加水分解反応を行う際に、第2の金属元素を有機相では

なく水相中に存在させておくと、生成する第1の金属元素の加水分解生成物中に水相中の第2の金属元素が取り込まれ、しかもその生成物中の第1の金属元素と第2の金属元素は原子レベルで均一に混合されたものを製造することが可能であることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明は下記を提供するものである。

【0011】

(1) 加水分解して第1の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第2の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第1の元素の水酸化物を生成させる過程で該生成物中に第2の元素を取り込み、得られる複合水酸化物（前駆体）を焼成して第1の元素及び第2の元素の複合酸化物を製造することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【0012】

(2) 水相中に第2の元素イオン以外に第3以降の元素をイオンとして含み、前記生成物がさらに第3以降の元素を含み、得られる複合酸化物が第1、第2及び第3以降の元素の複合酸化物である、上記(1)に記載の複合酸化物の製造方法。

【0013】

(3) 反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系である、上記(1)(2)に記載の複合酸化物の製造方法。

【0014】

(4) 油中水型マイクロエマルションの水相の径が2～40nmの範囲内である上記(3)に記載の複合酸化物の製造方法。

【0015】

(5) 前記有機化合物が金属アルコキシド又はアセトナト金属錯体であり、第2及び／又は第3以降の元素のイオンが無機酸金属塩のそれである、上記(1)～(4)に記載の複合酸化物の製造方法。

【0016】

(6) 上記(1)～(5)に記載の製造方法で排ガス浄化用触媒担体を製造す

ることを特徴とする排ガス浄化用触媒担体の製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の製法で製造される複合酸化物の種類は格別に限定さない。少なくとも第1の元素及び第2の元素を含む複合酸化物であればよい。複合酸化物の系は多くの教科書、ハンドブックなどに公知である。アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、酸化鉄、酸化マンガン、酸化クロム、酸化イットリウム、など金属酸化物を形成する多くの元素の酸化物は、殆どが第2の金属元素を添加して複合酸化物を形成することができる。どのような元素同士が複合酸化物を形成するかということ自体は知られている。本発明は、その全ての複合酸化物に対して、加水分解性有機化合物原料又は無機金属塩原料が存在するかぎり適用できる。

【0018】

ここで、加水分解して水酸化物を生成する有機化合物を、本明細書では、簡単のために有機金属化合物と称する。ただし、有機金属化合物を構成する金属は狭い意味の金属ではなく、 $M-O-M$ 結合を形成できる元素M一般をいうものである。

【0019】

あくまで複合酸化物の用途の1例にすぎず、本発明を何ら限定するものではないが、排気ガス浄化触媒に関連しては、セリウムとジルコニウムの複合酸化物、ランタンとジルコニウムの複合酸化物、ランタン安定化アルミナ、バリウム安定化アルミナ、ランタンとストロンチウムとジルコニウムの複合酸化物などが有用である。

【0020】

加水分解して水酸化物を生成する有機化合物は知られており、本発明ではそのいずれであっても使用できる。例えば、金属アルコキシド、アセチルアセトン金属錯塩を挙げることができる。加水分解して金属水酸化物又は金属酸化物を生成する有機金属化合物であればよい。

【0021】

金属アルコキシドを形成する金属元素Mは、第1族から第14族までの元素、

第16族ではイオウ、セレン、テルル、第15族ではリン、砒素、アンチモン、ビスマスが含まれるが、白金族元素や一部のランタノイド元素はアルコキシドを形成しないといわれている。例えば、ケイ素アルコキシドやゲルマニウムアルコキシドも金属アルコキシドと言われる。金属アルコキシドは各種の金属アルコキシドが市販されており、また製造方法も公知であるので、入手は容易である。

【0022】

金属アルコキシド $M(OR)_n$ (ただし、Mは金属、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基) の加水分解反応も知られており、形式的には、 $M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$ 、次いで、 $M(OH)_n \rightarrow MO_{n/2} + n/2 H_2O$ で表される。

【0023】

アセチルアセトン錯体 $(CH_3COCH_2COCH_3)_nM$ (ただし、Mは金属) の加水分解反応も知られており、 $(CH_3COCH_2COCH_3)_nM + nROH \rightarrow nCH_3COCH_2C(OH)CH_3 + M(OH)_n$ 、次いで、 $M(OH)_n \rightarrow MO_{n/2} + n/2 H_2O$ で表される。

【0024】

アセチルアセトン錯体は各種の金属錯体が市販されており、また製造方法も公知であるので、入手は容易である。代表的には、アルミニウムアセトナト、バリウムアセトナト、ランタンアセトナト、白金アセトナト等があり、アルコキシド以上に多種のものがある。

【0025】

金属アルコキシドやアセトナト金属錯体などの有機金属化合物は、極性有機溶媒、無極性有機溶媒などの中から適当な溶媒を選択すれば比較的容易に溶解できる。

【0026】

有機溶媒の例としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類がある。有機溶媒の選択基準としては、界面活性剤の溶解度その他マイクロエマルジョンを形成する領域の広さ(水/界面活性剤のモル比が大きい)等がある。

【0027】

このように加水分解して水酸化物を生成する有機金属化合物を溶解した有機相中に水を添加すると、有機金属化合物の加水分解反応が開始、進行することが知られている。一般的には、有機金属化合物を溶解した有機相に水を添加し、攪拌して金属水酸化物を得ることができる。

【0028】

また、有機相（油相）中に水相を界面活性剤で微細に分散させた油中水型エマルション、マイクロエマルションを形成しておいて、その有機相（油相）中に有機金属化合物（有機金属化合物を有機溶剤に溶解した溶液）を添加し、攪拌することで、微細な金属水酸化物又は酸化物が生成することも知られている。限定するものではないが、界面活性剤で取り囲まれた水相からなる多数のミセルが、反応核となること、あるいは界面活性剤が生成した水酸化物の微粒子を安定化させることで、微細な生成物の粒子が得られると考えられている。

【0029】

上記のような、加水分解反応において、複数の加水分解性有機金属化合物を有機相中に溶解しておくことで、水と接触させたとき、その複数の有機金属化合物が加水分解して、複数の金属の水酸化物が同時に生成することも知られている。

【0030】

本発明では、この加水分解性有機金属化合物のうちの1種類（第1の元素を含む化合物）を有機相に存在させ、その有機相と水相との接触の際に、第2の金属元素、さらには第3以降の金属元素を、従来のように有機相中ではなく、水相中にイオンとして存在させておくことを特徴とする。

【0031】

水相中にイオンとして存在させることは、水溶性金属塩、特に、硝酸塩、塩化物などの無機酸塩、さらに酢酸塩、乳酸塩、シュウ酸塩などの有機酸塩を用いることができる。水相中に存在する第2の元素のイオンは金属の単体イオンのほか、第2の元素を含む錯イオンでもよい。第3以降の元素のイオンも同様である。

【0032】

有機相と水相を接触させると、有機相中の有機金属化合物が水と接触すること

で加水分解反応を起こして第 1 の金属の水酸化物又は酸化物を生成するが、このとき、本発明によれば、水相中に存在する金属のイオンが加水分解生成物である第 1 の金属の水酸化物（又は酸化物）中に取り込まれることが見出された。この現象は従来知られていない。水相中のイオンが特別の沈降操作を行わなくても水酸化物中に取り込まれる理由は十分には理解されないが、有機金属化合物がアルコキシドの場合を例として説明すると、アルコキシドが加水分解されるときに水相中の第 2 の金属イオンがアルコキシドを誘起して加水分解が進行する、あるいはアルコキシドの加水分解した微小な水酸化物が水相中所定量の金属イオンを捕らえて凝集していくものと考えられる。

【 0 0 3 3 】

本発明によれば、特に、この新規な製法において、有機相中の第 1 の金属元素の有機金属化合物が加水分解して得られる水酸化物中に、水相中に存在する第 2 の金属元素のイオンが取り込まれるが、得られる水酸化物中の第 1 の金属元素と第 2 の金属元素が非常に均一に分散した水酸化物を得ることができ、その均一さは従来のアルコキシド法、即ち、有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させた場合と比べて顕著に優れ得ることが見出された。後の実施例に示されるように、比較的低い焼成温度でも焼成後の複合酸化物の第 1 の金属元素と第 2 の金属元素が原子レベルで理想的に混合された複合酸化物（固溶体）も得られた。このようなことは従来の金属アルコキシド法では達成されていなかった。従来の金属アルコキシド法では金属アルコキシドの種類によって安定性が異なるので第 1 の金属元素と第 2 の金属元素の間で不均一な生成物しか得られない。

【 0 0 3 4 】

本発明により得られる複合酸化物における第 1 の金属元素及び第 2 の金属元素の相対比は、有機相中の第 1 の金属元素の量と水相中の第 2 の金属元素の量の比により調整することができる。

【 0 0 3 5 】

本発明では、反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系であることが好ましい。この場合、第一にマイクロエマルション径が数nm～十数nmと極めて小さく、油相－水相界面が極めて広い（径が 1 0 nm 場合で 8 0 0 0 m

2 /リッター程度) ことによる加水分解速度の高速化、第二に水相が分岐化され、一個当たりでは極く少量の金属イオン (おおよそ 100 個程度) しか含まないことによる均質化の効果によると考えられる。

【0036】

この意味でマイクロエマルションの水相の径は 2 ~ 40 nm、好ましくは 2 ~ 15 nm、より好ましくは 2 ~ 10 nm であることが好ましい。

【0037】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系を形成する方法は知られている。有機相媒体としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類など上記の有機溶媒と同様のものが使用できる。本考案で用いることができる界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤など多種に渡り、用途に合わせて有機相 (油相) 成分との組合せで使用する事ができる。

【0038】

非イオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン ($n=5$) ノニルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン ($n=10$) オクチルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン ($n=7$) セチルエーテルなどに代表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートに代表されるポリオキシエチレンソルビタン系界面活性剤などを用いることができる。

【0039】

アニオン系界面活性剤としては、ジ-2-エチレンヘキシルスルフォ琥珀酸ナトリウムなどが用いることができ、カチオン系界面活性剤としては、セチルトリメチルアンモニウムクロライドやセチルトリメチルアンモニウムプロマイドなどを用いることができる。

【0040】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系が好ましいが、本発明の製法は水中油型エマルション系でも行うことが可能である。

【0041】

本発明では、3以上の元素の複合酸化物を製造する場合には、第3以降の元素は水相中に存在させる。有機相中に複数の加水分解性有機金属化合物を存在させると、有機相中では加水分解性有機金属化合物間で安定性に差があるため不均一な生成物になるからである。もっとも、第1の金属元素と第2の金属元素の間では均一である必要があるが、第1の金属元素と第3の金属元素の間では均一性が重要でなければ、第3の元素の有機金属化合物を有機相中に存在させてもよい。

【0042】

上記のように、有機相と水相を接触させて加水分解反応を行うと、一般的に水酸化物（前駆体）が生成する。本発明によれば、いずれにしても、生成物を乾燥後、焼成して複合酸化物を製造する。生成物の分離、乾燥方法は従来どおりでよい。

【0043】

焼成条件も従来と同様でよく、焼成の温度、焼成雰囲気などは、特定の複合酸化物の種類に応じて選択すればよい。しかし、一般的にいて、従来と比べてより低温で焼成できる。予め金属元素が均一に分散しているため金属元素を固体中で拡散させるエネルギーが少なくてよいためと考えられる。

【0044】

本発明の複合酸化物の製造方法における対象物の1つとして、排気ガス浄化用触媒担体としてのセリウム-ジルコニウム複合酸化物がある。セリアは、酸化雰囲気中では酸素を貯蔵し、還元雰囲気中では酸素を放出する酸素ストレージ能を有するが、高温劣化により酸素ストレージ能が減少することが知られている。耐熱性を改良するためにセリアにジルコニウムを添加する方法が知られているが、セリアとジルコニウムとの混合が均一でないので、耐熱性を付与するためにジルコニウムを多量に添加すると酸素ストレージ能が低下する問題があった。しかし、本発明の方法によれば、セリウムとジルコニウムが均一に混合された複合酸化物が得られるので、酸素ストレージ能を保持しながら耐熱性を向上させることが可能になる。一方、近年、ジルコニアはアルミナに次ぐ機能性触媒担体として注目されている。特に、ジルコニアに希土類を置換したものはジルコニアに比べて

耐熱性が高い。その中でもランタンを添加したものは最も表面積が高い。しかし、これまでの製法では、耐熱性、表面積的には、向上分があるが十分とは言えず、また触媒機能の観点からは、その性能を発揮できているとは言えない。すなわち、添加したランタンがジルコニア格子に一部しか置換していないために、酸素欠陥が生成が少ないと考えられ、ランタンを完全に置換することにより、新しい触媒機能が発現する可能性を持っている。本発明による方法によれば、ランタンのジルコニアへの置換が起こり、高表面積で、酸素欠陥をもつランタナジルコニア複合酸化物を合成できる。

【0045】

また、本発明の方法でアルミナにランタン、バリウム、ストロンチウム、カリウムなどの元素を添加したところ、これまで以上にアルミナの耐熱性を向上することが可能になった。

【0046】

そのほか、本発明は、ペロブスカイト型酸化物、チタニア系酸化物、酸化すずなどの半導体酸化物にも用いることができ、広い応用範囲がある。

【0047】

図1及び図2に、本発明の方法をセリアジルコニアのマイクロマイクロエマルジョンを利用した合成を例にして従来のアルコキシド法と比較して模式的に示す。図1を参照すると、従来のアルコキシド法では、有機相（油相）中に界面活性剤を用いて水滴（水相）を形成したマイクロマイクロエマルジョンを形成する一方、セリウムアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを溶解した有機溶液を用意し、この有機溶液4をマイクロマイクロエマルジョンに添加、混合することでセリアジルコニアを合成する。

【0048】

これに対して、本発明の方法では、図2を参照すると、マイクロマイクロエマルジョン14の水相中に硝酸セリウムなどを溶解しておき、それにジルコニウムアルコキシドを添加混合することで、セリアジルコニアを合成する。即ち、マイクロマイクロエマルジョンの有機相中には1種類だけの金属アルコキシドを添加しておくものである。有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させるとその安

定性に差があるので、有機相が水と接触したときに均一な加水分解生成物が得られないのに対して、本発明の方法によればその不都合が解決されるものである。従って、3種類以上の金属元素の複合酸化物を合成する場合には、第3の元素以降は水相中に添加する。

【0049】

加水分解性有機金属化合物の加水分解反応は知られている。本発明によれば、有機相中の加水分解性有機金属化合物を水相とを接触させて加水分解反応を行うときに、水相中に第2の元素がイオンとして存在すると、加水分解反応生成物である水酸化物中に第2の元素が取り込まれることが見出された。この反応は水相中に第2の元素がイオンとして存在すれば起きるものであり、第2の元素が複合酸化物を生成できる元素であれば起きるものである。さらに、この反応では、有機金属化合物に含まれる第1の元素と水相中の第2の元素とが加水分解反応生成物、更に複合酸化物中に均一に分散、混合されることが可能になることも見出された。

【0050】

【実施例】

以下に実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

(実施例1)

内容積3リットルのビーカーにシクロヘキサン1850部とポリエチレン ($n=5$) ノニルフェニルエーテル350部を入れ、硝酸セリウム0.13モルと蒸留水150部よりなる水溶液を加え攪拌した。

【0052】

室温下でマグネチックスターラーを用い攪拌して油中水型マイクロエマルジョン(水滴実測直径7.2nm)を作成した。

【0053】

ジルコニウムブトキシド0.13モルをシクロヘキサン200部に溶解させたジルコニウムアルコキシド溶液を別途作成し、これを上記マイクロエマルジョン

に加え、室温下によく攪拌すると、ただちにビーカー内が白黄色に曇り（粒径 10 nm 程度）、コロイド粒子が生成した。

【0054】

次に、コロイドの凝集を調節するためにアンモニア水で pH を 8 に調整した。さらに攪拌を約 1 時間続け熟成を行った。

【0055】

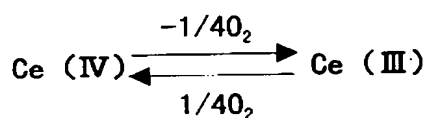
母液を炉別し、得られた沈殿をエタノールで 3 回洗浄し、80℃で一夜乾燥後、大気中 700℃及び 900℃で焼成して、セリウムとジルコニウムを含む複合酸化物（セリアジルコニア）を得た。複合酸化物の Ce/Zr モル比は 1/1 であった。

【0056】

セリアジルコニアは Zr 格子に Ce が高分散に置換した場合に、酸素吸蔵性能が高いことが知られている (Catal. Today, 74, 225-234 (2002), Y. Nagai ら)。そこで酸素吸蔵量を測定することで置換量を予測することができる。特に低温 (300℃以下) における酸素吸蔵量は顕著にその影響を受ける。ここで酸素吸蔵量は Ce の酸化、還元で表すことができる。即ち、

【0057】

【化 1】



【0058】

上記実施例で得られたセリアジルコニアの酸素吸蔵能を、酸素パルス吸着法を用いて評価した。得られた酸素吸蔵能からセリウムの利用率を計算し、結果を図 3 に示す。図 3 には、従来の共沈法で得られる最もよい Ce 利用率のデータを併せて示す。

【0059】

図3に見られるように、本発明によれば、低温焼成でも大きなCeの利用効率
が得られており、これは複合水酸化物合成時からZrとCeの高分散が達成され
ていることを示す。このように本発明により製造したセリアジルコニアはこれま
でにない低温活性の高い触媒原料として利用できることが判明した。

【0060】

(実施例2)

実施例1と同様にして、Zr/Ceモル比1/1のセリアジルコニアを焼成温
度600℃で製造した。このセリアジルコニアにPt/Rhモル比5/1の金属
触媒を担持させた。セリアジルコニアは触媒1Lに75g使用した。具体的には
下記のようにした。

【0061】

コージエライト製ハニカム担体基材を純水に浸漬し、引き出した後、余分な水
分を吹き払い、下記組成でスラリーを調製したものに

アルミナ粉末	120重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率70質量%）	10重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	70重量部
セリアジルコニア	75重量部
純水	150重量部

浸漬した。その後スラリーから取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度25
0℃で20分間乾燥した後、500℃で1時間焼成した。こうして触媒基材上に
触媒担体層を形成した。

【0062】

次いで、触媒担体層を形成した触媒基材をジニトロジアンミン白金水溶液及び
硝酸ロジウム水溶液に含浸し、引き上げた後、250℃で乾燥することで、Pt
を2.0g/l、Rhを0.4g/l担持した。

【0063】

こうして得られたセリアジルコニアに担持した三元触媒の性能について確認し
た。触媒性能は、空燃比制御装置が接続されたエンジン（排気量2L）の排気系
に触媒を設置し、空気/燃料=14.6（ストイキ）で維持し、その排気ガス温

度を低温側から上昇させ、各排ガス成分を分析した。その結果から、浄化率が50%になった温度を求めて、50%浄化温度とした。

【0064】

さらに、この触媒を1000℃ストイキ、リーン雰囲気で5時間保持した後に、同様の性能試験を行った。結果を下記表1に合わせて示す。また、表1には、比較として従来の共沈法で製造した同一化学組成のセリアジルコニアを用いた場合を示す。

【0065】

【表1】

(表1) 三元触媒の耐熱性、セリアジルコニアの製法の違い		
セリアジルコニア	THC T50 (°C)	
	新品	1000℃促進耐久品
従来法	242	352
本考案	231	291

【0066】

この結果、実施例のセリアジルコニアは高温使用でも劣化が小さいことが判明した。CeとZrの分散が良い場合に、低温における酸素吸蔵性能が高いのみならず、その状態が高温耐久後でもある程度維持されたものと考えられる。

【0067】

(実施例3)

この実施例は、本考案の製造方法で合成した複合酸化物が、初期から各々金属イオンの分散性が高いという特徴をさらに明確にするものである。それには、元々お互いに固溶しにくい金属イオンの組合せ、すなわち、Zr⁴⁺イオン（イオン半径0.839 Å）に対してイオン半径の大きなLa³⁺イオン（イオン半径1.158 Å）を置換する場合について検討した。このような組合せでは、従来法においては、1000℃程度で長時間焼成しないとLa³⁺イオンはZrO₂中に完全には固溶しなかった。

【0068】

この実施例 3 における合成については、実施例 1 と基本的には同様に行った。実施例 1 との違いは、硝酸セリウムを硝酸ランタンに置き換えたこと、La イオンの添加量が全金属イオンの 20% であること、および焼成温度が 600℃ と幾分低いことの 3 点である。

【0069】

具体的には、容積 3 L のビーカーに界面活性剤溶液を作り、それに、硝酸ランタン 0.3 モルを蒸留水 140 部を溶解した水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を作成した。次に、ジルコニウムブトキシド 0.12 モルをシクロヘキサン 200 部に溶解した溶液を滴下して、ジルコニウムブトキシドの加水分解を行った。直ちに、白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、pH を 8.5 に調節した。その後、1 時間攪拌を続け、生成物の熟成を行った。洗浄、濾過、乾燥は実施例 1 と全く同様に行った。焼成は空气中 600℃、2 h 行った。なお、比較の触媒は既報に従って調製し、同様の焼成を行った。

【0070】

このように実施例 1 と同様に合成した本考案のランタナジルコニアを X 線回折法により測定し、(111) 面の面間隔を求めた。

【0071】

得られた 600℃ 焼成ランタナジルコニアの試料を、X 線回折法により測定し、(111) 面間隔を求めた。結果を図 4 に示す。比較のために、従来法である共沈法及びアルコキシド法で製造した同様のランタナジルコニアの対応するデータも示す。

【0072】

図 4 において、実線で示した直線は ZrO_2 (La 含有率 0) と $LaZrO_3$ (La 含有率 50%) の組成における理論的結晶格子の (111) 面間隔の値の間を結ぶ直線であり、各組成 (La 含有率) における計算上の面間隔を表す。共沈法や従来のアルコキシド法によるものは理論値より短い格子定数であり、La の多くが ZrO_2 結晶格子に置換していないことを表している。それに対して、本考案の実施例のランタナジルコニアは完全に理論値どおりの面間隔になっており、 La^{3+} イオンが ZrO_2 格子にほぼ完全に置換されたことが示された。

【0073】

(実施例4)

アルミナ系では明瞭な結晶構造を作らないために、第2元素の置換量を結晶構造から明確にすることはできない。しかし、ランタンなどの添加元素はアルミナの表面積を増大することが知られており、それを検証することができる。

【0074】

基本的に実施例1と同様の方法で行った。容積3Lのビーカーに界面活性剤溶液を作り、それに、硝酸ランタン5部とを蒸留水80部を溶解した水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を作成した。次に、アルミニウムイソプロポキシド0.22モルをシクロヘキサン200部に溶解した溶液を滴下して、アルミニウムイソプロポキシドの加水分解を行った。直ちに、白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、pHを8.5に調節した。その後、1時間攪拌を続けた生成物の熟成を行った。その後の洗浄、濾過、乾燥は実施例1と全く同様に行った。焼成は空气中600℃、2h行った。なお、比較のアルミナ触媒担体は既報に従って調製し、同様の焼成を行った。

【0075】

ランタンを添加していないアルミナ粉末（アルコキシド法）、そのアルミナ粉末に酸化ランタン粉末を添加混合した混合粉末、共沈法で合成したランタン添加アルミナ粉末、本発明の方法で合成したものを、それぞれ900℃で焼成後、その表面積を測定した。結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

(表2) 製造法によるアルミナ耐熱性への影響	
900℃, 2h 焼成時の表面積 (m ² /g)	
アルミナのみ	111
アルミナ+酸化La	112
共沈法	85
本考案	195

【0077】

従来法ではアルミナに酸化ランタンを添加しても、表面積は実質的に増大しないかむしろ低下したが、本発明の方法によれば表面積が実質的に増大していることが認められる。これは、これまでの実施例と同様に本発明の複数のイオンの均一化の効果により発現したものと考えられる。

【0078】

(実施例 5)

一般的なゾルゲル法では、バリウムはアルコキシドが不安定であるので、バリウムアセチルアセトナートを用いられる場合が多い。そこで比較用に、バリウムアセチルアセトナートとアルミニウムアセチルアセトナートを 1-ヘキサノールに溶解して用いた。その時、Ba イオンは全金属イオンに対して 2 原子%となるように添加した。そこに、加水分解に必要な量の約 10 倍の水を添加して、加水分解を行った。60℃で 1 時間攪拌し、熟成した後、ろ過乾燥した。

【0079】

一方、実施例として、酢酸バリウムの水溶液を水相とし、有機相にアルミニウムアセチルアセトナート/1-ヘキサノール溶液を用いて実施例 1 と同様にポリオキシエチレン ($n=10$) オクチルフェニルエーテルを界面活性剤として用いて油中水マイクロエマルジョンを作成し、これにアルミニウムアセチルアセトナートを 1-ヘキサノールに溶解したものを、上記と同じ元素比 ($Al:La=98:2$) になるように添加し、特別の加熱はせず、約 40~30℃として、スターラーで 1 時間攪拌して合成を行った。

【0080】

表 3 にバリウムを添加していないアルミナ (アルコキシド法)、上記のアセチルアセトナートを用いたゾルゲル法バリウム添加アルミナ、及び実施例で合成したバリウム添加アルミナについて、それぞれ 900℃、2 時間焼成後の表面積を示す。

【0081】

【表 3】

(表 3) 製造法によるBa添加アルミナ耐熱性への影響	
900°C, 2 h 焼成時の表面積 (m ² /g)	
アルミナのみ	111
ゾルゲル法	105
本考案	187

【0082】

実施例では大きな表面積を維持し、バリウム添加によりアルミナ担体としての耐熱性が向上した。一方、従来法のゾルゲル法では、逆に表面積が幾分低下した。その原因はゾルゲル法のバリウムの分散度が悪く、バリウムの高濃度の部分でアルミナとの反応が進んだためと考えられる。またゾルゲル法では加水分解の分散制御（凝集度を小さくする）が難しく、初期の状態で粒子が密に凝集していることも一因であると考えられる。

【0083】

このように本発明の方法では出発原料が異なっても、マイクロエマルジョンの油相及び水相にそれぞれ金属イオンを添加することにより、イオンの分散度が高く、耐熱性の高い酸化物を合成できる。即ち、本発明の製法はアルコキシドに限定されず、加水分解する有機金属化合物一般に適用できるものである。

【0084】

(実施例 6)

実施例 1 と同様にして、ただし、水相として硝酸ストロンチウム及び硝酸ランタンの 2 種類の金属塩を溶解した水溶液を用い、マイクロエマルジョンを作成した後、これにジルコニウムブトキシドのシクロヘキサン溶液を添加して、加水分解を行った。配合比は Zr : La : Sr のモル比で 1 : 0.2 : 0.2 とした。合成温度は特別の加熱はせず、約 40 ~ 30 °C とし、合成時間は 1 時間とした。

【0085】

比較のために共沈法により、複合酸化物を合成した。原料は硝酸ジルコニウム、硝酸ランタン、硝酸ストロンチウムを用いた。水溶液を作り、それを最終の p

Hが11.5となるように用意したアンモニア水溶液に滴下した。ゆっくりと攪拌を1時間続け熟成した。その後、乾燥、600℃の焼成を行った。

【0086】

得られた複合酸化物をいずれも800℃、2時間焼成した後、表面積を表4に示す。

【0087】

【表4】

(表4) 製造法のLaSrZr複合酸化物の耐熱性への影響	
800℃, 2h焼成時の表面積 (m ² /g)	
ZrO ₂	33
共沈法	47
本考案	92

【0088】

表4から、実施例のものは共沈法で得られたものと比べて、複合酸化物の800℃焼成(熱処理)後の表面積が倍近くもあり、耐熱性が高いことが明らかである。この耐熱性の向上は、ZrO₂単独の耐熱性は低いので、本発明の方法によりZrO₂にLa, Srが均一に分散、固溶したことによるものと推定される。

【0089】

この実施例では、水相中の2以上の元素を存在させた場合にも均一な複合酸化物を製造できることが示されている。

【0090】

【発明の効果】

本発明によれば、新規な複合酸化物の製造方法が提供され、この製法によれば複数の元素間の分散、混合が従来法と比べて原子レベルでより均一な複合酸化物を製造することが可能にされる。本発明の製法は新規なものであり、かつその原理は一般的なものであり、広く一般的な化合物に利用できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来のアルコキシド法を模式的に説明する図である。

【図 2】

本発明の製法を図 1 と比較して模式的に説明する図である。

【図 3】

実施例と共沈法で製造したセリアジルコニアの酸素吸蔵能を比較したグラフである。

【図 4】

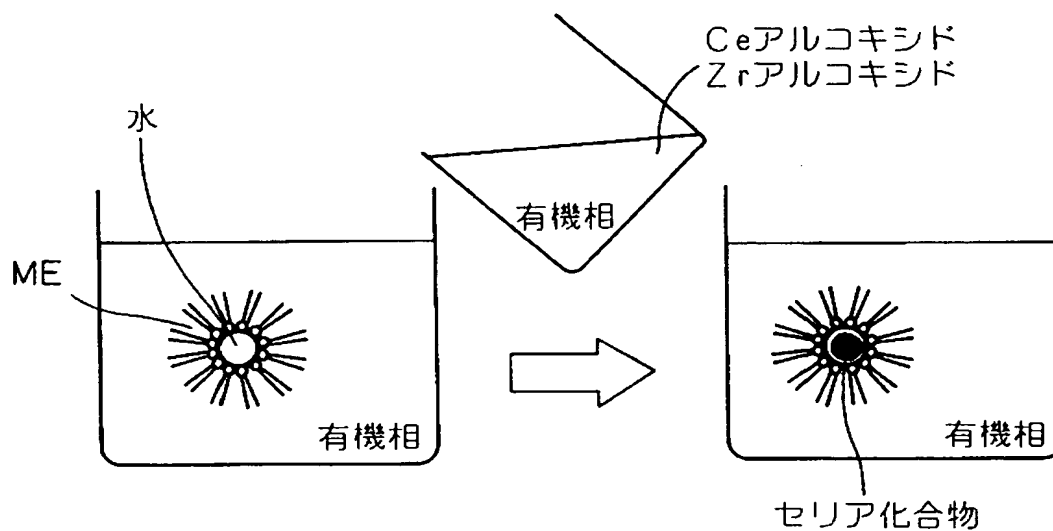
実施例及び従来法で製造したランタンジルコニアの格子間隔を示すグラフである。

【書類名】

図面

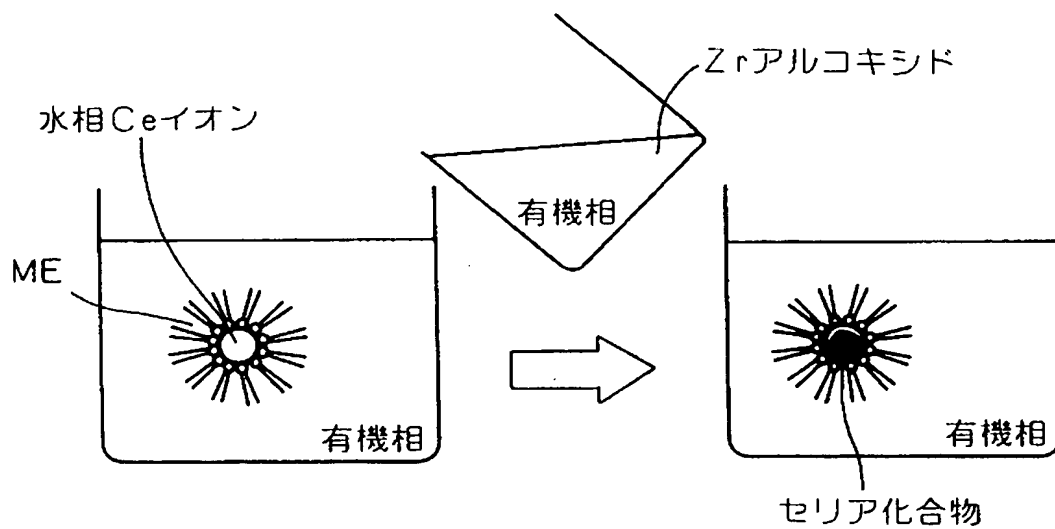
【図 1】

図 1 従来アルコキシド (ME) 法の例
セリアジルコニア



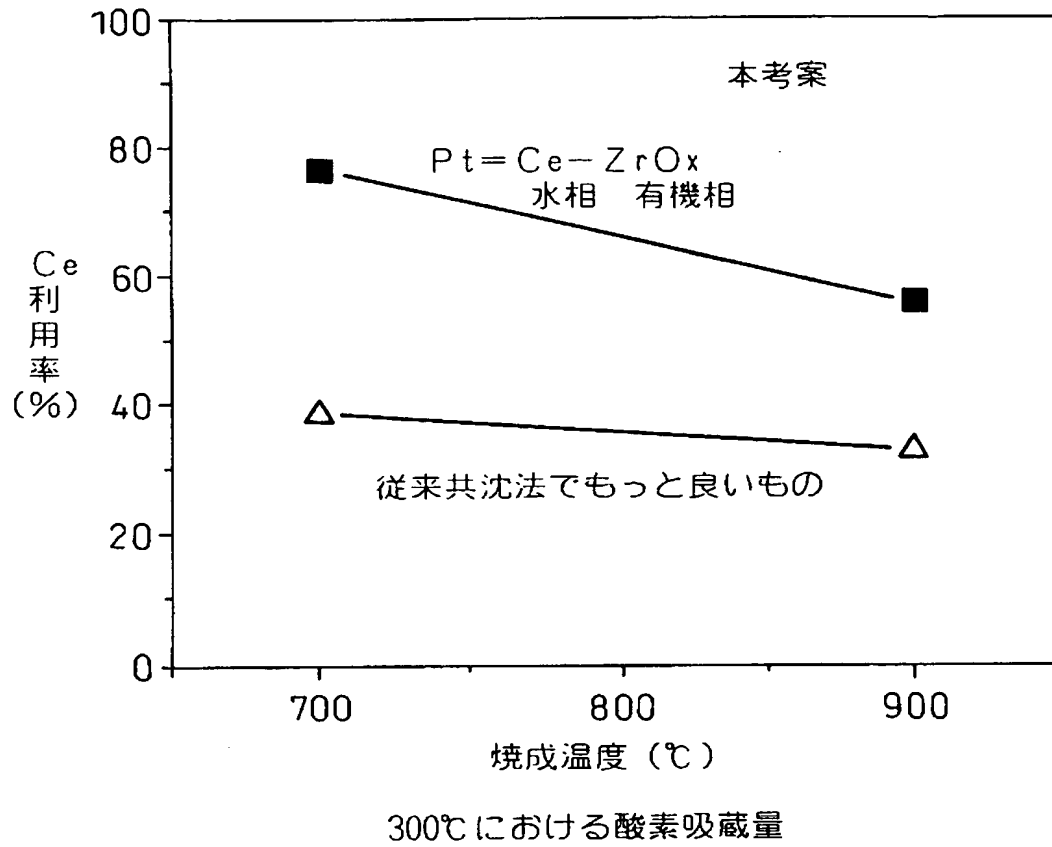
【図 2】

図 2 本考案の方法セリアジルコニア

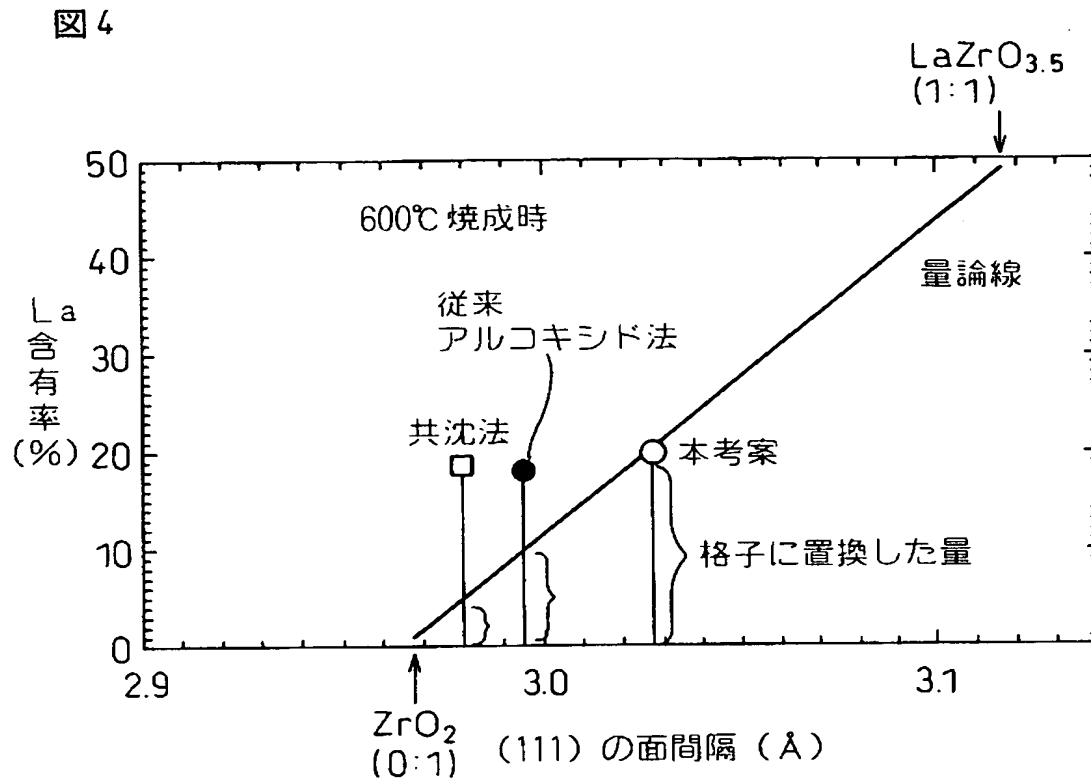


【図 3】

図 3



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 元素が均一に分散、混合した複合酸化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 加水分解して第 1 の元素の水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、第 2 の元素をイオンとして含む水相とを接触させて、それらの界面における有機化合物の加水分解反応により第 1 の元素の水酸化物を生成させるとともに該生成物中に第 2 の元素を取り込み、得られる生成物を焼成して第 1 の元素及び第 2 の元素の複合酸化物を製造する、複合酸化物の製造方法。第 3 以降の元素は水相中に含み、さらに第 3 以降の元素を含む複合酸化物を製造することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 3 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社